

聚四氟乙烯纤维辐照接枝制备弱酸性离子交换剂 及其对 Cu^{2+} 的吸附*

张政朴^{1**} 王志鹏¹ 吴 强¹ 张宝贵² 张砚耕³

(¹ 南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

(² 南开大学环境科学院 天津 300071)

(³ 天津市技术物理研究所 天津 300192)

摘 要 以聚四氟乙烯纤维为基体通过⁶⁰Co 辐射引发与丙烯酸接枝制备弱酸性阳离子交换纤维,产物功能基含量为 3.06 mmol/g,在 pH = 5 时该纤维达到对 Cu^{2+} 的最大动态吸附量为 107.48 mg/g.使用不同浓度 HCl 对饱和和吸附铜的接枝纤维进行洗脱,证实该纤维对铜离子具有优异的解吸性能.

关键词 聚四氟乙烯, 辐照接枝, 离子交换纤维, 铜离子

以天然纤维素为基体制备的离子交换纤维由于其亲水性强,比表面积大,对被吸附分离物质的吸附及解吸速度快等优点^[1],已广泛应用于生化分离、分析、贵金属回收及环保等领域.但是由于该类材料的耐腐蚀性差,因此限制了它们的使用范围.

聚四氟乙烯(PTFE)纤维具有非常优异的化学稳定性,如果用具有一COOH 功能基的单体在纤维的表面进行接枝改性,将会得到性能优良的新型弱酸性阳离子交换纤维材料,该材料不仅对金属离子具有优异的吸附及解吸性能同时也具有非常优异的耐腐蚀性能,可以在比较苛刻的环境下使用.但是,由于 PTFE 的化学稳定性,如采用普通的化学方法,很难实现对其表面的化学修饰. Neoh 等^[2,3]曾使用辐照接枝的方法在对 PTFE 膜的表面接枝乙烯基吡啶,以制备导电性高分子材料.本文以⁶⁰Co 辐照引发在 PTFE 纤维的表面进行接枝聚合反应以制备新型弱酸性阳离子交换纤维.

Cu^{2+} 属于重金属离子,含铜废水会对环境造成严重破坏同时含铜废水的排放也是对资源的浪费,处理含铜废水是环保工作者经常会遇到的问题.此外含铜饮用水对人体有相当大的毒性,饮用水中只需含有几 mg/L 的 Cu^{2+} 就会对人体的健康造成影响,所以必须去除饮用水中含有的微量铜.离子交换法是目前广泛被采用的行之有效的处理方法^[4-14].本文以 PTFE 纤维辐照接枝制备的新

型离子交换材料对 Cu^{2+} 进行处理,发现该材料对 Cu^{2+} 有非常优异的吸附及解吸性能.

1 试验部分

1.1 主要试验材料、化学试剂及分析仪器

PTFE 纤维由北京科技大学同创公司提供,(纤维直径 $\phi = 20 \mu\text{m}$,使用前先后用丙酮及纯水浸泡洗涤并烘止衡重),D-152 丙烯酸型弱酸性离子交换树脂(南开大学化工厂,使用前把树脂装填在交换柱内顺序用 5% 盐酸、纯水、5% 氢氧化钠、纯水通过交换柱,重复操作 3 个周期,进行预处理);丙烯酸(天津化学试剂二厂,CP),盐酸(天津化学试剂三厂,CP),氢氧化钠(中国医药公司天津试剂分公司,AR),硫酸铜(天津化学试剂三厂,AR),pH 计(LP115, Mettler-Toledo Instruments Co. Ltd),原子吸收分光光度计(WFX-1,北京光学仪器厂),红外光谱仪(FTS 135, Bio-Rad Co. Ltd)

1.2 PTFE 纤维辐射接枝丙烯酸实验

辐照接枝法制备弱酸性 PTFE 阳离子交换纤维参见文献[15].使用前进行预处理,方法同 D-152 丙烯酸型弱酸性离子交换树脂.

1.3 样品红外光谱的测定

由于接枝 PTFE 纤维很难用液膜法或溴化钾压片法测定该样品的红外光谱,因此本实验采用显微红外光谱技术测定 PTFE 样品及其接枝产物的红外光谱.

1.4 pH 滴定曲线的绘制

1.4.1 接枝 PTFE 纤维 pH 滴定曲线的绘制

在 100 mL 去离子水中加入 1 g 接枝 PTFE 纤维(氢型),以 0.65 mol/L 的氢氧化钠标准溶液为滴定剂,以 LPI15 pH 计检测整个滴定过程 pH 值的变化,以消耗氢氧化钠体积为横坐标,对应的 pH 值为纵坐标绘制接枝 PTFE 纤维 pH 滴定曲线。

1.4.2 D-152 丙烯酸型弱酸性离子交换树脂 pH 滴定曲线的绘制 在 20 只 250 mL 锥形瓶中,各装入 1 g 抽去游离水的 D-152 弱酸树脂(氢型)和 100 mL 高纯水,再分别加入一定量的 0.65 mol/L 的氢氧化钠标准溶液,室温下振荡 7 天,然后用酸度计测定锥形瓶中溶液的 pH 值,以消耗的氢氧化钠体积为横坐标,对应的 pH 值为纵坐标绘制 D-152 弱酸树脂的 pH 滴定曲线^[16,17]。

1.6 不同 pH 下 PTFE 接枝纤维对 Cu^{2+} 的静态吸附

分别在 pH = 2.0、3.0、4.0、5.0 时,将一定量的钠型接枝纤维放入 100 mL 浓度为 1 g/L 的 CuSO_4 溶液中,在磁力搅拌器搅拌下进行静态吸附,每隔一定时间取样用原子吸收分光光度计测定溶液中残余铜离子的含量。

1.7 PTFE 接枝纤维对 Cu^{2+} 的动态吸附与洗脱

将一定量的钠型接枝纤维剪成几毫米长度后装入离子交换柱($\varphi = 1.3$ cm,高度为 2 cm),使浓度为 1 mg/mL、pH = 5 的 CuSO_4 溶液通过离子交换柱,流速控制在 7.5 BV/h,用原子吸收分光光度计测定流出液中残余铜离子的浓度,绘制吸附曲线并计算 PTFE 接枝丙烯酸纤维对 Cu^{2+} 的最大动态吸附量。把上述已经达到最大吸附量的接枝纤维,分别用浓度为 1 mol/L 和 0.1 mol/L 的稀盐酸洗脱,流速控制在 15 BV/h,并用原子吸收分光光度计测定洗脱液中铜离子的含量,绘制解吸曲线。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图 1 给出 PTFE 纤维接枝反应前后的红外光谱图。从图 1 可以发现,接枝丙烯酸后 PTFE 纤维的红外谱图中在波数为 3300 nm 左右发现有一个很强很宽的谱带这是羟基的特征吸收峰,同时在波数为 1700 nm 左右发现羰基的特征吸收峰,这证明通过接枝反应丙烯酸已经成功的接枝到 PTFE 纤维上。

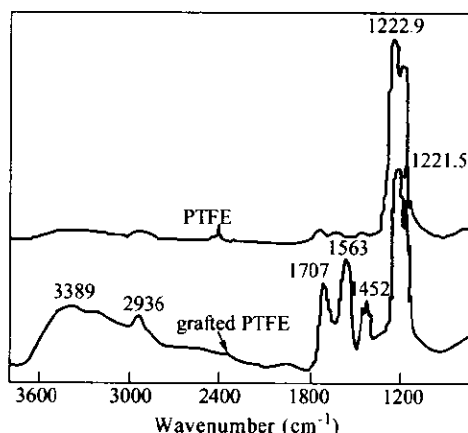


Fig. 1 IR spectra of PTFE and grafted PTFE

2.2 滴定曲线

首先从消耗 NaOH 的速度来看,接枝丙烯酸的 PTFE 纤维在整个滴定过程消耗碱的速度很快几乎与测定强酸性离子交换树脂的滴定曲线的过程相似。与此相反,由于消耗碱的速度很慢,D-152 弱酸树脂的滴定曲线不能直接进行滴定,而是要放置 7 天后使中和反应完全达到平衡才进行滴定。

其次,从图 2 可以看出,接枝丙烯酸的 PTFE 纤维的 pH 滴定曲线在 pH = 6 到 10 之间有一个明显的突跃,而 D-152 弱酸树脂的突跃则很不明显。这一现象的原因估计是由于 PTFE 上氟原子有很强的电负性使其附近羧基上的 H 质子比较容易解离,因此显示出较强的酸性。

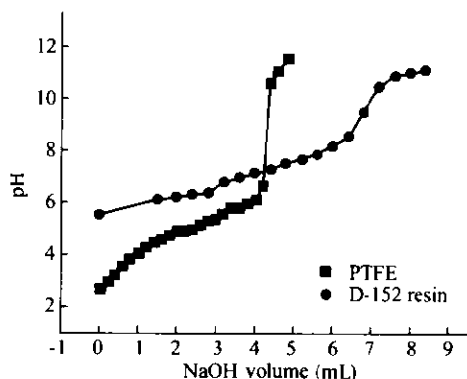


Fig. 2 pH titration curve of both grafted PTFE and D-152 resin

2.3 不同 pH 条件下接枝纤维对 Cu^{2+} 的静态吸附

图 3 给出接枝 PTFE 纤维在不同 pH 条件下对 Cu^{2+} 的静态吸附数据。从中可以看到,在 pH = 2

~5 的范围内,随着 pH 值的增加,接枝纤维对 Cu^{2+} 的吸附量也增加.当 $\text{pH} > 5$ 时, Cu^{2+} 形成氢氧化物沉淀,影响了接枝纤维对 Cu^{2+} 的吸附.从图 2 还可以看到,在 $\text{pH} = 3 \sim 5$ 的范围内接枝纤维对 Cu^{2+} 的吸附量变化不大,而 $\text{pH} < 2$ 时纤维对 Cu^{2+} 的吸附能力下降很大,说明强酸性条件不利于接枝纤维对 Cu^{2+} 的吸附.此外我们还发现,接枝纤维对 Cu^{2+} 的吸附速度非常快,当 $\text{pH} = 3$ 时,在 5 min 内就基本可以达到静态吸附平衡,而当 $\text{pH} = 5$ 时,在 3 min 内就基本可以达到静态吸附平衡.

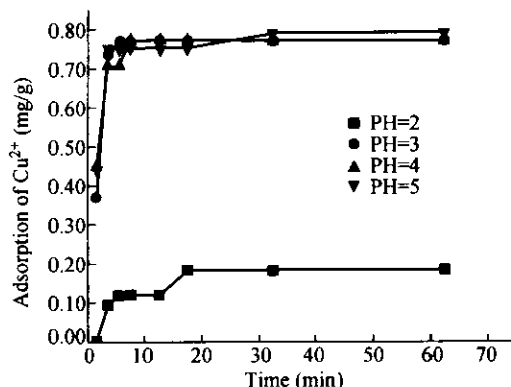


Fig. 3 Effect of pH on static adsorption on Cu^{2+}

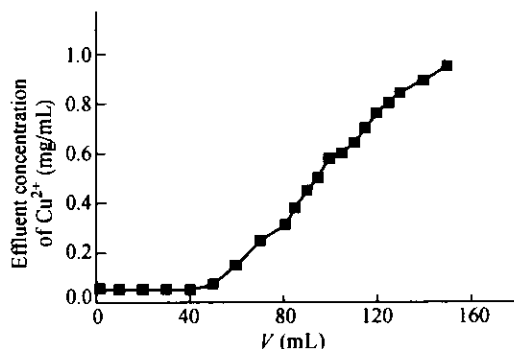


Fig. 4 The dynamic adsorption of Cu^{2+} by grafted PTFE fiber
The adsorption condition: $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \text{ mg/mL}$; $\text{pH} = 5$; SV (Speed velocity) = 7.5 BV/h Bed volume

2.4 接枝纤维对 Cu^{2+} 的动态吸附与解吸

图 4 给出接枝纤维对 Cu^{2+} 的动态吸附数据,从中可以发现该接枝纤维对 Cu^{2+} 的动态吸附量为 107.48 mg/g .图 5 给出两种不同浓度的 HCl 对饱和和吸附 Cu^{2+} 的接枝纤维的洗脱曲线.从洗脱曲线我们发现,使用较低浓度 (0.1 mol/L) 的 HCl 为洗脱液就可以使 95.87% 的 Cu^{2+} 解吸,使用的盐酸的量仅为所吸附 Cu^{2+} 的 1.8 倍.如果用 1 mol/L HCl 进行洗脱仅需要 10 mL 盐酸就可以使 100% 的 Cu^{2+} 解吸,从而达到富集回收 Cu^{2+} 的目的,所使用盐酸的量仅为所吸附 Cu^{2+} 的 2.8 倍.

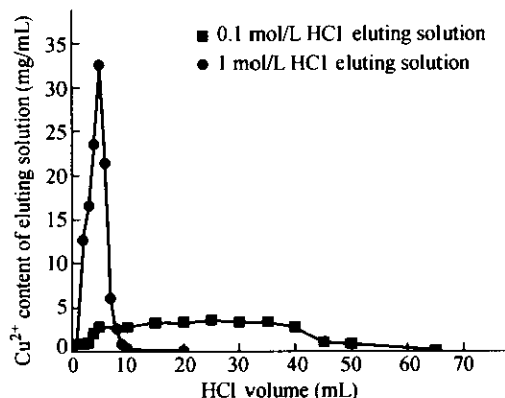


Fig. 5 The desorption of Cu^{2+} from the grafted PTFE fiber by different HCl elutions

The desorption condition: $\text{SV} = 15 \text{ BV/h}$

● The eluent concentration of the HCl is 1 mol/L

■ The eluent concentration of HCl is 0.1 mol/L

综上所述,PTFE 辐射接枝丙烯酸纤维在对 Cu^{2+} 的吸附和脱附试验中表现出了吸附速度快,吸附量大,易洗脱等优异性质.是一种具有理论研究和实际应用价值的新型离子交换材料.通过与传统的弱酸性离子交换材料 pH 滴定曲线的对比,表明了这种新型的离子交换纤维材料有更多的特殊性和优越性,并预期在分离、分析、催化、环保、水处理等领域会有更广泛的用途.

REFERENCES

- 1 Chen L, Yang G L, Zhang J. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 29: 139 ~ 144
- 2 Chen Y J, Kang E T, Neoh K G. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 9171 ~ 9178
- 3 Ji L Y, Kang E T, Neoh K G. *Macromolecules*, 1999, 32(24): 8183 ~ 8188
- 4 Mark A, Keane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 138: 11 ~ 20
- 5 Xu Mancai (徐满才), Shi Zuoqing (史作清), He Binglin (何炳林). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)* 1996, (4): 446 ~ 449
- 6 Els E R, Lorenzen L, Aldrich C. *Minerals Engineering*, 1997, 10(10): 1177 ~ 1181

- 7 Bratek W, Bratek K, Kulazynski M. Fuel Processing Technology, 2002, 77(78): 431 ~ 436
- 8 Grebenyuk V D, Verbich S V, Linkov N A, Linkov V M. Desalination, 1998, 115: 239 ~ 254
- 9 Rengaraj S, Moon Seung-Hyeon. Water Research, 2002, 36: 1783 ~ 1793
- 10 Huang W Q, Han L J, Li C X, He B L. Chinese Journal of Reactive Polymers, 1999, 8(1 ~ 2): 6 ~ 11
- 11 Reddy B R, Mirghaffaari N, Gaballah I. Resources Conservation and Recycling, 1997, 21: 227 ~ 245
- 12 Gaballah J, Kilbertus G. J Geochemical Exploration, 1998, 62: 241 ~ 286
- 13 Van P M Berkel, Punt M, Koolhaas G J A A, Driessen W L, Reedijk J, Sherrington D C. Reactive & Functional Polymers, 1997, 32: 139 ~ 151
- 14 Zhang B W, Fischer K, Bieniek D, Kettrup A. Reactive Polymer, 1994, 24: 49 ~ 58
- 15 Zhang Z P, Wang Z P, Zhang B G, Zhang Y G. Chinese Chemical Letters, 2003, 14(6): 609 ~ 610
- 16 Kunin R. Ion Exchange Resin. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1958. 121 ~ 137
- 17 Wang Ming(王鸣), Zhou Changlin(周长林), Wu Xingyan(邬行彦). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附), 1988, 4(1): 19 ~ 23

THE APPLICATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE FIBER GRAFTED BY ACRYLIC ACID AS A CATION EXCHANGER FOR REMOVING Cu^{2+}

ZHANG Zhengpu¹, WANG Zhipeng¹, WU Qiang¹, ZHANG Baogui², ZHANG Yaneng³

(¹ The State Laboratory of Adsorption and Separation of Functional Polymeric Materials, Nankai University, Tianjin 300071)

(² Environmental Science College, Nankai University, Tianjin 300071)

(³ The Tianjin Institute of Technological Physics, Tianjin 300192)

Abstract A novel cation exchanger fiber was prepared by irradiating grafting of acrylic acid at the surface of PTFE fibers. The novel cation exchanger fiber not only has the advantages as a commercial cation exchanger fiber, but also has good corrosion resistance. It was found that the pH titration curve of the grafted PTFE fiber showed a sudden jump from pH = 6 to 10, which was different from the behavior of a typical commercial weakly acid exchanger. This novel grafted PTFE fiber was used to remove Cu^{2+} at different pH conditions. The best pH values for the Cu^{2+} adsorption are at 3 ~ 5. The highest adsorption capacity for Cu^{2+} is 107.48 mg/g, when the pH value is 5. The Cu^{2+} ions can be desorbed completely by dilute HCl solutions.

Key words Polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber, Irradiating grafting, Acrylic acid, Cu^{2+} adsorption